

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-063145

(43)Date of publication of application : 29.02.2000

(51)Int.Cl.

C03C 4/12  
C03C 3/068  
C03C 3/15  
G01T 1/10

(21)Application number : 10-225782

(71)Applicant : SUMITA OPTICAL GLASS INC

(22)Date of filing : 10.08.1998

(72)Inventor : HOSONO HIDEO  
YAMAZAKI MASAOKI  
YAMAMOTO YOSHINORI  
SAWANOBORI SHIGETO  
NAGAHAMA SHINOBU

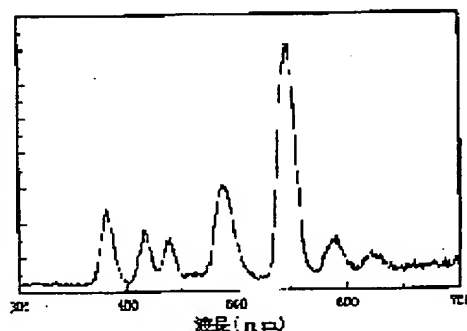
## (54) OXIDE GLASS EXHIBITING LONG AFTERGLOW AND ACCELERATED PHOSPHORESCENCE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an oxide glass exhibiting long afterglow and accelerated phosphorescence, storing energy by the excitation with  $\gamma$ -rays, X-rays, ultraviolet rays, etc., continuing the emission of light for a long time after stopping the excitation and usable as a light-accumulation material for illumination, sign, etc. at night.

SOLUTION: The objective glass is a composition composed of 20-45 mol.% of  $Al_2O_3$ , 45-70 mol.% of  $CaO$ , 0.01-5 mol.% of  $Tb_2O_3$ , 0-20 mol.% of  $MgO$ , 0-20 mol.% of  $BaO$ , 0-10 mol.% of  $SiO_2$  and 0-8 mol.% of  $Ln_2O_3$  (Ln is one or more kinds of atoms selected from Yb, Y, La, Gd, Lu, Sm, Dy, Tm and Pr).

発光強度(任意単位)



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-63145

(P2000-63145A)

(43)公開日 平成12年2月29日(2000.2.29)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\*(参考)

C 0 3 C 4/12  
3/068  
3/15  
G 0 1 T 1/10

C 0 3 C 4/12  
3/068  
3/15  
G 0 1 T 1/10

4 G 0 6 2

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-225782

(22)出願日 平成10年8月10日(1998.8.10)

(71)出願人 391009936

株式会社住田光学ガラス

埼玉県浦和市針ヶ谷四丁目7番25号

(72)発明者 細野 秀雄

神奈川県大和市下鶴間2786の4の212

(72)発明者 山崎 正明

埼玉県浦和市針ヶ谷4丁目7番25号 株式会社住田光学ガラス内

(72)発明者 山本 吉記

埼玉県浦和市針ヶ谷4丁目7番25号 株式会社住田光学ガラス内

(74)代理人 100072844

弁理士 萩原 亮一 (外2名)

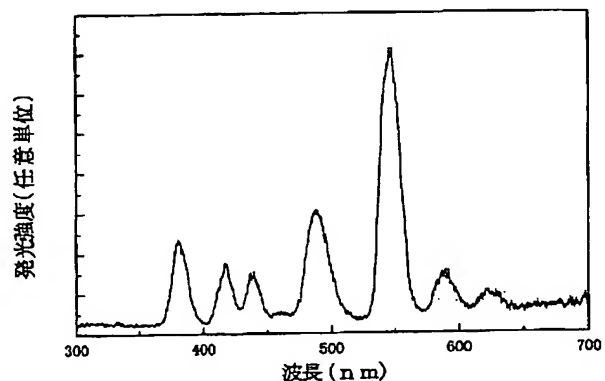
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 長残光及び輝尽発光を呈する酸化物ガラス及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】  $\gamma$ 線、X線、紫外線等の放射線励起によりエネルギーを蓄え、励起をやめた後も長時間発光が続き、夜間照明や夜間標識など蓄光材料として利用できる長残光及び輝尽発光を呈する酸化物ガラスを提供すること。

【解決手段】 モル%表示で、 $Al_2O_3$  20~45%、 $CaO$  45~70%、 $Tb_2O_3$  0.01~5%、 $MgO$  0~20%、 $BaO$  0~20%、 $SiO_2$  0~10%、 $Ln_2O_3$  0~8%、(但しLnは、Yb、Y、La、Gd、Lu、Sm、Dy、Tm、Prより選ばれ一種以上の原子)であることを特徴とする長残光及び輝尽発光を呈する酸化物ガラス。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 放射線励起により長残光及び輝尽発光を呈するガラス材料において、上記ガラス材料の構成成分として、少なくとも、酸化テルビウム ( $Tb_2O_3$ )、酸化カルシウム ( $CaO$ )、酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) を含むことを特徴とする長残光及び輝尽発光を呈する酸化物ガラス。

【請求項2】 モル%表示で、 $Al_2O_3$  20~45%、 $CaO$  45~70%、 $Tb_2O_3$  0.01~5%、 $MgO$  0~20%、 $BaO$  0~20%、 $SiO_2$  0~10%、 $Ln_2O_3$  0~8% (但し  $Ln$  は、 $Yb$ 、 $Y$ 、 $La$ 、 $Gd$ 、 $Lu$ 、 $Sm$ 、 $Dy$ 、 $Tm$ 、 $Pr$  より選ばれる一種以上の原子) であることを特徴とする請求項1に記載の長残光及び輝尽発光を呈する酸化物ガラス。

【請求項3】 請求項1に記載の酸化物ガラスの製造において、還元性雰囲気中で請求項1の組成に相当するガラス形成原料を熔融することを特徴とする長残光及び輝尽発光を呈するガラスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は  $\gamma$  線、 $X$  線、紫外線等の放射線励起によりエネルギーを蓄え、励起をやめた後も長時間発光が続き、夜間照明や夜間標識など蓄光材料として利用でき、さらに、可視光線や赤外線照射により輝尽発光を示すので、赤外線レーザーの確認や光軸調整に使用でき、 $\gamma$  線、 $X$  線、紫外線画像の記録や再生ができる、長残光および輝尽発光を呈する酸化物ガラスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 希土類元素を使用した蓄光体や輝尽蛍光体は従来から実用化されている。例えば、蓄光体としては  $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$ 、 $Dy^{3+}$  等が実用化されている。また、輝尽蛍光体としては  $BaFBr : Eu^{2+}$  等がすでに開発されている。これらは一般に適当な担体上に粉末状の蓄光体や輝尽蛍光体を塗布したものであり、表面的な発光しか得られない不透明体である。一方、輝尽蛍光体を塗布しないで輝尽発光を呈するガラスとして特開平9-221336号公報に開示されたものがある。また、特願平9-346362号明細書には  $SiO_2 - B_2O_3 - ZnO - Tb_2O_3$  系ガラス、特願平10-88674号明細書には  $SiO_2 - Ga_2O_3 - Na_2O - Tb_2O_3$  系ガラス及び特願平10-130344号明細書には  $GeO_2 - ZnO - Na_2O - Tb_2O_3$  系の蓄光性蛍光ガラスが得られることが記載されている。

【0003】 従来からよく知られている粉末状の蓄光体や輝尽蛍光体を塗布したものは塗布厚のばらつきや塗布面の剥がれにより発光の濃淡が発生する。さらに、発光強度を増すためには、蓄光体や輝尽蛍光体を厚く塗布する必要があるが不透明なため限度がある。また、蓄光体

や輝尽蛍光体の粒界により発光した光が散乱されるため鮮明な画像を得ることができない。そのため、光散乱の少ない透明な蓄光材料の出現が期待されている。このようなことから、いくつかの蓄光性ガラス材料が開発され、特開平9-221336号公報に記載されている  $Ce^{3+}$  や  $Eu^{2+}$  を含む輝尽発光ガラス、また、特願平9-346362号明細書に記載されている  $SiO_2 - B_2O_3 - ZnO - Tb_2O_3$  系の長残光性ガラスがそれぞれ提案されている。

【0004】 一般に励起状態の希土類イオンは、約1秒以内に発光してエネルギーを失ってしまう。特願平9-346362号明細書にある  $SiO_2 - B_2O_3 - ZnO - Tb_2O_3$  系ガラスは、亜鉛を多量に含む酸化物ガラスで、 $\gamma$  線、 $X$  線、紫外線のような放射線の有する高いエネルギーによって、亜鉛イオンのトラップ準位にエネルギーが蓄えられるものと考えられる。そのトラップ準位のエネルギーが熱や可視光線または赤外線などの刺激により解放され、テルビウムイオンにエネルギー移動する事により、長時間の残光や輝尽発光を呈する。

【0005】 本発明の  $CaO - Al_2O_3$  系ガラス系においては  $ZnO$  を含まないため、同様の発光メカニズムが作用しているとは考えられない。 $CaO - Al_2O_3$  系ガラスは、“Journal of the American Ceramic Society”, Vol. 70, No. 12, page870 (1987) にある“Photosensitive Mechanism of Dopant-Free, Ultraviolet-Sensitive Calcium Aluminate Glasses”中に記載されているように紫外線照射によってガラスが着色し、また速やかに消色するフォトリソミック特性を示す。これは紫外線のような高エネルギーの照射によってガラス中に欠陥が生じ、その欠陥が可視域に吸収を持つため着色する。そして紫外線照射を停止すると、その欠陥は元の状態に戻り着色も消えて行く。これがフォトリソミック特性と呼ばれる現象である。着色を生じる欠陥にはエネルギーが留まっていると考えられ、熱や光の刺激により徐々にそのエネルギーを放出することによって着色が消えて行くことと推測されている。このようなガラスに、放出されるエネルギーを受け取りそれを光に換えることができるような物質、例えば希土類元素を加えると  $SiO_2 - B_2O_3 - ZnO - Tb_2O_3$  系ガラスと同様に発光が長時間続くことが予想される。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記知見に基づいてなされたものであって、長残光及び輝尽発光を呈する酸化物ガラスとしては初めて  $CaO - Al_2O_3$  系ガラスをベースとした新たな長残光性ガラスを提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 上記の目的は、下記の各発明によって達成することができる

(1)  $\gamma$  線、 $X$  線、紫外線等の放射線励起により長残光

及び輝尽発光を呈するガラス材料において、上記ガラス材料の構成成分として、少なくとも、酸化テルビウム ( $Tb_2O_3$ )、酸化カルシウム ( $CaO$ )、酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) を含むことを特徴とする長残光及び輝尽発光を呈する酸化物ガラス。

(2) モル%表示で、 $Al_2O_3$  20~45%、 $CaO$  45~70%、 $Tb_2O_3$  0.01~5%、 $MgO$  0~20%、 $BaO$  0~20%、 $SiO_2$  0~10%、 $Ln_2O_3$  0~8% (但し  $Ln$  は、 $Yb$ 、 $Y$ 、 $La$ 、 $Gd$ 、 $Lu$ 、 $Sm$ 、 $Dy$ 、 $Tm$ 、 $Pr$  より選ばれる一種以上の原子)であることを特徴とする上記(1)に記載の長残光及び輝尽発光を呈する酸化物ガラス。

(3) 上記(1)又は(2)に記載の酸化物ガラスの製造において、還元性雰囲気中で上記(1)又は(2)の組成に相当するガラス形成原料を熔融することを特徴とする長残光及び輝尽発光を呈するガラスの製造方法。

(4) 還元性雰囲気をカーボン質をつぼを用いることにより形成する上記(3)に記載の長残光及び輝尽発光を呈するガラスの製造方法。

本発明においては、 $\gamma$ 線、 $X$ 線、紫外線のほか荷電粒子線等の放射線も適用可能である。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】この酸化物ガラスの各成分範囲を上記の様に限定した理由は次のとおりである。 $Al_2O_3$  は、ガラスを形成する酸化物で20%よりも少ないとガラスが得られず、45%を超えると熔融温度が高くなる。好ましくは22~40%である。 $CaO$  は $Al_2O_3$  とともに使用してガラスの形成を助ける成分で45%よりも少ないと熔融温度が高くなり、通常の操作ではガラスが得られない。70%を超えるとガラスが不安定となり、結晶化しやすくなる。好ましい範囲は48~68%である。 $Tb_2O_3$  は、緑色の発光を呈する成分であ

るが、0.01%よりも少ないと発光が弱く、5%より多くなるとガラスが得られにくくなる。好ましくは0.05~3%である。

【0009】 $SiO_2$  はガラス形成を容易にする成分である。しかし10%を超えると熔融温度が高くなって、ガラスが得られなくなる。好ましくは、8%以下である。 $MgO$  は、ガラスの熔融温度を低下させる働きがある。しかし、20%を超えるとガラスが不安定となり結晶化してしまう。好ましくは15%以下である。 $BaO$  も $MgO$  と同様の効果を示すが、20%を超えると結晶化しやすくなり、ガラスが得られない。好ましくは15%以下である。 $Ln_2O_3$  は $Tb$ の発光を増幅させる成分であるが、8%よりも多いとその効果は低下する(但し $Ln$ は、 $Yb$ 、 $Y$ 、 $La$ 、 $Gd$ 、 $Lu$ 、 $Sm$ 、 $Dy$ 、 $Tm$ 、 $Pr$  より選ばれる一種以上の原子)。好ましくは6%以下である。

【0010】本発明の長残光及び輝尽発光を呈する酸化物ガラスを製造するに当たっては、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化テルビウム等に相当するガラス形成原料を目的組成物の割合に応じて調合し、還元性雰囲気中、1100~1600℃の温度で1~3時間熔融し、次いで金型に流し出して成形することにより該長残光及び輝尽発光を呈する酸化物ガラスを調製する。還元性雰囲気中で熔融するのにはカーボン質をつぼを用いて窒素ガスのような不活性ガス流中で熔融するのが好ましい。

【0011】以下に本発明の好ましい実施態様を要約して示す。ガラスを構成する成分をモル%で表示して下記の表1の組成を有する上記(1)又は(2)に記載の長残光及び輝尽発光を呈する酸化物ガラス：

#### 【0012】

【表1】

表-1

$Al_2O_3$	22~40
$CaO$	48~68
$SiO_2$	0~8
$MgO$	0~15
$BaO$	0~15
$Tb_2O_3$	0.05~3
$Ln_2O_3$ ①	0~6

①  $Ln$ は $Yb$ 、 $Y$ 、 $La$ 、 $Gd$ 、 $Lu$ 、 $Sm$ 、 $Dy$ 、 $Tm$ 、 $Pr$ 、より選ばれる一種以上の原子

## 【0013】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが限定を意図するものではない。

(実施例 1) 表-3 の実施例 No. 1 に示した組成となるように表-2 の実施例 No. 1 の重量割合に原料を調合する。調合した原料を、1450~1550℃の温度で1~3時間熔融し、金型に流し出して成形することによりガラスが得られた。このとき使用したるつぼはカーボン製で、N<sub>2</sub> ガスを5リットル/minの割合で流しながら熔融した。このように調製したガラスに254nmの紫外光を照射したところ、緑色の残光を呈し、その発光スペクトルを図1に示した。また、254nmの紫外光を照射した後の発光強度時間変化を図2に示した。このガラスにX線照射後、800nmの半導体レーザーを照射することによって緑色の輝尽発光が目視で確認で

表-2

きた。

【0014】(実施例 2~7) それぞれ表-3 実施例 No. 2~7 に示した組成となるように表-2 実施例 No. 2~7 の重量割合に調合した原料を実施例 1 と同様の方法で熔融することによって対応するガラスを得た。実施例 2~7 で得られたガラスも、それぞれ254nmの紫外光を照射することによって実施例 1 と同様の残光を呈して、図1 類似の発光スペクトルが得られた。また、図2 類似の残光強度の時間変化が見られた。さらに実施例 1 と同様にX線照射後、800nmの半導体レーザーを照射することによって緑色の輝尽発光が目視で確認できた。

## 【0015】

【表2】

(g)

No.	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51.10	47.78	36.69	54.10	43.06	43.66	39.93
CaO	47.91	44.87	52.43	40.94	33.86	41.21	31.37
SiO <sub>2</sub>		3.78	8.68	3.99	3.64	3.46	3.36
MgO		2.54				2.32	
BaO					18.55		17.15
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.99	1.02	1.06	0.97	0.89	9.35	8.19
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			1.44				

## 【0016】

【表3】

表-3

(モル%)

No.	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.9	33.5	24.9	39.9	34.9	32.84	34.31
CaO	62.9	57.2	64.7	54.9	49.9	56.37	49.02
SiO <sub>2</sub>		4.5	1.0	5.0	5.0	4.41	4.90
MgO		4.5				4.41	
BaO					10.0		9.80
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	1.96	1.96
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0.2				

## 【0017】

【発明の効果】本発明によるとγ線、X線、紫外線等の放射線励起によりエネルギーを蓄え、励起をやめた後も長時間発光が続き、さらに、可視光線や赤外線照射により輝尽発光を呈する、長残光および輝尽発光を呈する酸化ガラスが提供される。従来提案されているガラスと比べて原料が安価である点で優れている。従って、本発明の長残光および輝尽発光ガラスは、夜間照明や夜間標識など蓄光材料としての利用だけでなく、赤外線で輝尽発光を呈するので赤外線レーザー光の確認や光軸調整等に

使用可能である。このガラスを光ファイバ化することによりファイバ内で発光した光を効率よく端面に導くことができる。また、このガラスを使用することにより輝尽蛍光体を塗布することなくγ線、X線、紫外線画像の記録や再生が可能であり、また、読み込み可能な光記録材料としても利用できる。

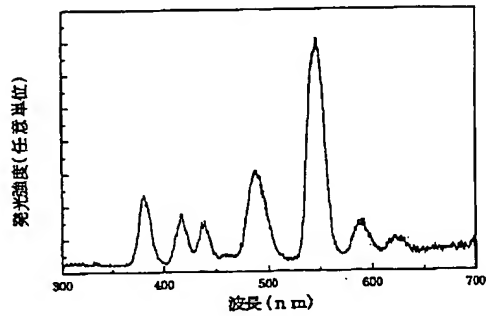
## 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は実施例1で調製したガラスの、254nmの紫外光で励起後の発光スペクトルを示すグラフである。

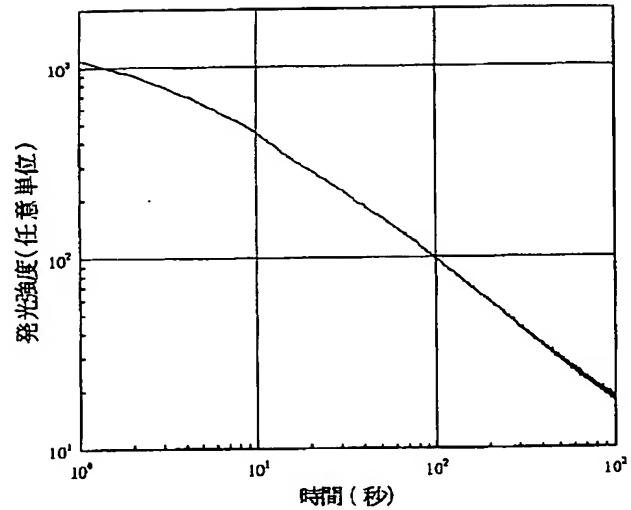
【図 2】図 2 は実施例 1 で調製したガラスの、254 nm の紫外線で励起後の発光強度時間変化を示すグラフで

ある。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72) 発明者 沢登 成人  
埼玉県浦和市針ヶ谷 4 丁目 7 番 25 号 株式  
会社住田光学ガラス内  
(72) 発明者 永濱 忍  
埼玉県浦和市針ヶ谷 4 丁目 7 番 25 号 株式  
会社住田光学ガラス内

F ターム (参考) 4G062 AA04 BB01 BB07 CC04 CC10  
DA01 DA02 DA03 DB04 DB05  
DC01 DD01 DE01 DF01 EA01  
EB01 EC01 ED01 ED02 ED03  
ED04 EE05 EE06 EF01 EG01  
EG02 EG03 EG04 FA01 FA10  
FB01 FC01 FD01 FE01 FF01  
FG01 FH01 FJ01 FJ02 FJ03  
FK01 FK02 FK03 FL01 GA01  
GA10 GB01 GC01 GD01 GE01  
HH01 HH03 HH05 HH07 HH09  
HH11 HH13 HH15 HH17 HH20  
JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10  
KK01 KK02 KK03 KK04 KK05  
KK06 KK07 KK08 KK10 MM02  
MM04 MM12 NN19 NN40